

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-177422

(43)Date of publication of application : 01.08.1991

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
B01J 27/043
B01J 27/047

(21)Application number : 02-306985

(71)Applicant : EXXON RES & ENG CO

(22)Date of filing : 13.11.1990

(72)Inventor : CHIANG LONG YONG
SWIRCZEWSKI JOHN W

(30)Priority

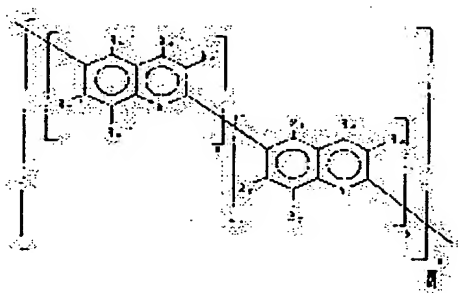
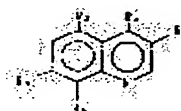
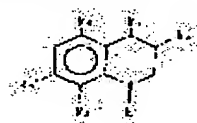
Priority number : 89 435146 Priority date : 13.11.1989 Priority country : US

(54) PREPARATION OF COPOLYMER OF QUINOLINE AND SUBSTITUTED QUINOLINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for preparing a copolymer of quinoline and a substd. quinoline which can be converted to an ammonia compd. for a metal corrosion inhibitor or the like by bringing a tetrahydroquinoline compd. and a quinoline compd. into contact with each other in a specified ratio in the presence of a specified transition metal sulfide catalyst.

CONSTITUTION: A tetrahydroquinoline compd. (A) represented by formula I and a quinoline compd. (B) represented by formula II are brought into contact with each other at a high temp. (pref. about 180 to 270° C) in the presence of a transition metal sulfide catalyst with the metal being selected from group VIB, BIIB, and VIIB metals of the periodic table and mixtures of these metals in a component (A) to component (B) ratio large enough to form a polymer, thereby obtaining a contemplated copolymer of a compd. represented by formula III (wherein x and y represent a relative proportion of quinoline and substd. moiety within parentheses; n is 2 or more; and Rs' and Rs represent H, a halogen, -NO₂, -OH or the like).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 3 - 1 7 7 4 2 2

(43) 公開日 平成3年(1991)8月1日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J			
B 0 1 J 27/043				
B 0 1 J 27/047				
			C 0 8 G 61/12 N L J	
			B 0 1 J 27/043	
審査請求 未請求			(全 9 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平2-306985	(71) 出願人	999999999
(22) 出願日	平成2年(1990)11月13日		エクソン リサーチ アンド エンチニア リング コムパニー アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7932 フローラム パーク パーク アベ ニュー 180番
(31) 優先権主張番号	435146	(72) 発明者	ロン ヨン チャン アメリカ合衆国 ニュージャージー州 サ マーセット ヒッコリー ロード 113
(32) 優先日	1989年11月13日	(72) 発明者	ジョン ウィラード スウィルクゼウスキ アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 キン トナースヴィル ハンター ロード 3831
(33) 優先権主張国	アメリカ合衆国 (U S)	(74) 代理人	中村 稔 (外8名)

(54) 【発明の名称】 キノリンおよび置換キノリンコポリマーの製造

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

(1)

式、

を有するテトラヒドロキノリン化合物と式、a

(9)

を有するキノリン化合物とを高温で、金属が周期表のVIB、VIIBおよびVIII族並びにそれらの混合物から選ばれる遷移金属硫化物触媒の存在下に、ポリマーの形成に十分であるテトラヒドロキノリンとキノリン化合物との比で接触させることを含む、式、

(7)

(式中、Xおよびyは括弧内のキノリンおよび置換体部分の相対割合を示し、nは2に等しいかまたはそれ以上の整数であり、Rs' およびRsは同一かまたは異なることができ、水素、ハロゲン、-NO₂、-OH、-NH₂、

-3H、-CNおよび有機置換基から選ばれる)を有するポリマーを製造する方法。

(2) テトラヒドロキノリンおよびキノリン両化合物中の有機置換基がアルキル、アラルキル、アリール、アルカリール、アルケニル、アルコキシ、アルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシラードからなる群から選ばれる、請求項(1)記載の方法。

(3) 有機基が、それがアルキルおよびアルコキシ基であるときに約1〜約30個の炭素原子を、それがアルケニル、アルキルカルボキシラードおよびアルカノイルアミノ基であるときに約2〜30個の炭素原子を、またそれがアリールおよびアラルキル基であるときに1〜3環を有する、請求項(2)記載の方法。

(4) テトラヒドロキノリン化合物とキノリン化合物との重量比が約1 : 100〜約4 : 1の範囲内にある、請求項(3)記載の方法。

(5) 温度が約180〜約270℃の範囲内にある、請求項(4)記載の方法。

(6) テトラヒドロキノリン化合物が1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンである、請求項(4)記載の方法。

(7) キノリン化合物がキノリンである、請求項(6)記載の方法。

(8) キノリン化合物が8-置換キノリンである、請求項(6)記載の方法。

(9) キノリン化合物が4-置換キノリンである、請求項(6)記載の方法。

(10) 式、

(式中、Rsは水素、ハロゲン、-NO₂、OH、NH₂、SH、CNおよび有機置換基から選ばれ、Rs' は水素および有機置換基から選ばれ、Rsの少なくとも1つが相応するR' とは異なり、Xおよびyは括弧内の構造単位の相対割合を示し、nは2に等しいかまたはそれ以上の整数である)

を有するコポリマー

(11) 有機置換基がアルキル、アラルキル、アリール、アルカリール、アルケニル、アルコキシ、アルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシラードからなる群から選ばれる、請求項(10)記載のコポリマー

(12) 有機基が、それがアルキルおよびアルコキシ基であるときに約1〜約30個の炭素原子を、それがアルケニル、アルキルカルボキシラードおよびアルカリールアミノ基であるときに約2〜約30個の炭素原子を、またそれがアリールおよびアラルキル基であるときに1〜3環を有する、請求項(11)記載のコポリマー (13) Rs' が水素であり、R₁、R₂、R₆およびR₆が水素である、請求項(10)記載のコポリマー

(14) Rs' が水素であり、R₂、Rs、RtおよびR₈が水素である、請求項(10)記載のコポリマー

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は新規なポリキノリン型コポリマーおよび繰返しキノリンおよび置換キノリン部分をもつ両ホモポリマーおよびコポリマーの製造に関する。

発明の背景

テトラヒドロキノリンおよび一定の有機置換テトラヒドロキノリン化合物の接触脱水素重合が米国特許第4, 727, 135号中に開示されている。開示された方法で製造されたポリマーは繰返しキノリン部分を含む。例えば1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン(1)の遷移金属硫化物(TMS)接触脱水素重合は式1中に示されるようにポリキノリン(2)を生ずる。

(1)

(2)

同様に、3-モノ有機置換テトラヒドロキノリン(3)の脱水素重合は3-有機置換キノリン部分を有する置換ポリキノリンポリマーを生ずる。これは式2 (式中、Rは有機置換基を示す)に示される。

これらのポリマーは電池、光伝導セルなどにおける用途を有する導電性有機物質の重要な種類を構成する。

米国特許第4, 880, 907号中にポリキノリンオリゴマーの第四級アンモニウム塩が開示され、金属腐食抑制剤としての用途を有することが示されている。

前記文献とは対照的に、米国特許第4, 275, 191号は高圧および250〜400℃の温度、並びに触媒量の一定のハロゲン化アルキルの存在下を除いてキノリンが重合しないことを開示している。

しかし、重合の生成物は繰返しキノリン部分を有しないで、それに代り、次に示す式5および6により示される。

(5)

(6)

発明の概要

50 本発明はキノリン並びに2および6位以外の位置に置換

基をもつ置換キノリン誘導体がテトラヒドロキノリンまたは置換テトラヒドロキノリンおよび遷移金属硫化物触媒の存在下に重合して繰返しキノリンおよび置換部分を有するポリマーを生ずることを見出したことに基づいている。

従って、本発明の1態様において、式、を有するテトラヒドロキノリン化合物と式、8

(9)

は1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンおよび8-置換キノリン化合物を硫化レニウム触媒の存在下に、コポリマーの形成に十分な温度でその時間加熱することを含む。上記方法においてテトラヒドロキノリンは重合を生ずる十分な量で存在する。一般に、テトラヒドロキノリンと8-置換キノリンとの重量比は約1:100~4:1の範囲内であるが、しかし好ましくは約1:10~1:1の範囲内である。

本発明の他の態様において、R₃が水素、ハロゲン（殊にフルオロー、クロローおよびブロモ）Not、

OH, NH₂, SH, CNおよび有機置換基から選ばれ、R_s'が水素および有機置換基から選ばれ、R_sの少なくとも1つが相応するR'と異なり、Xおよびyはそれぞれの部分の相対割合を示し、nは整数}2である式、(11)

を有する新規コポリマーが提供される。

本発明のこれらおよび他の態様は以下の「詳細な説明」を読むと容易に明らかになる。

発明の詳細な説明

キノリンおよび置換キノリン化合物は遷移金属硫化物触媒例えば硫化レニウムの存在下に重合しない。対照的に、テトラヒドロキノリンおよび一定の有機置換テトラヒドロキノリン化合物は遷移金属硫化物触媒例えば硫化レニウムの存在下に接触還元重合することが示された（米国特許第4,727,135号参照）。

意外にも、今回キノリン並びに2および6-位取外に置換基をもつ置換キノリン化合物が、重合を遷移金属硫化物触媒およびテトラヒドロキノリンまたは有機置換テトラヒドロキノリン化合物の存在下に行なうと重合できることが発見された。

本発明の実施において、重合に使用されるテトラヒドロキノリン化合物は式、

(8)

（式中、下つき3, 4, 5, 7および8はR'置換基に対する環位置を示し、R_s'は同一かまたは異なり、-Hおよび有機置換基から選ばれる）を有する。

キノリン置換基は、アルキル、アラルキル、アリール、アルカリール、アルケニル、アルコキシ、アルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシラードから成る群から選ぶことができる。典型的には有機基は約30個を越えない炭素原子をもつ。

例えば有機置換基がアルキルおよびアルコキシであると

きにそれは一般に1~30個の炭素原子、好ましくは1~20個の炭素原子をもつ。有機置換基がアルケニル、アルキルカルボキシラードおよびアルカノイルアミン基であるときにそれは一般に2~30個の炭素原子、好ましくは2~30個の炭素原子をもつ。アリールおよびアラルキル基は1~3環、好ましくは1環をもち、アラルキル基のアルキル部分は1~約20個の炭素原子をもつ。殊に好ましい有機置換基には1~5個の炭素原子をもつアルキル基、1~4個の炭素原子をもつアルコキシ基、2~5個の炭素原子をもつアルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシ基が含まれる。

テトラヒドロキノリンおよび有機置換ヒドロキノリンの間に就いては、テトラヒドロキノリンが一般に好ましい物質である。

本発明の実施において使用されるキノリン化合物は次式、

8

(9)

〔式中、数字3, 4, 5, 7および8はR置換基の環位置を示し、R_sは同一かまたは異なり、水素、ハロゲン（殊にフルオロー、クロローおよびフルオロー）、-NO₂、-OH, -NH₂、

SH, -CNおよび有機置換基から選ばれる〕を有するキノリン化合物から選ばれる。水素に加えて、-NH₂, -OHおよび有機置換基は好ましいR置換基である。R置換基が有機基であるとき、それらは前に挙げたR'有機基と同様の基から選ばれることができる。

本発明の方法に用いる触媒は遷移金属が周期表〔ザ・メルク・インデックス（The Merck Index）, 10版、メルク社（Merck & Company + Inc.）

Rahway, New Jersey）参照〕のVIB、VII BおよびVIII B族の遷移金属並びにそれらの混合物からなる群から選ばれる遷移金属硫化物触媒から選ばれる。硫化レニウムおよび硫化ルテニウムは殊に好ましい触媒である。実際に、適当な硫化レニウム触媒はここに参照される米国特許第4,308,171号中に記載されたように調製することができる。

本発明の方法において使用されるテトラヒドロキノリン化合物とキノリン化合物との重量比は広い範囲にわたり変化することができる。一般に該比はテトラヒドロキノリンおよびキノリン化合物の重合を生ずれば十分である。しかし一般に、重量比は約1:100~4:1の範囲、好ましくは1:10~1:1の範囲内である。一般に、重合は約25°C以上の温度、一般に高温例えば約180~約270°Cの範囲内で生ずる。

重合はテトラヒドロキノリン化合物、キノリン化合物および遷移金属硫化物触媒を高温でポリマーの形成を生ずる十分な時間接触させることにより行なわれる。例えば約180~270°Cの温度で接触時間は約12時間~約

7日程度である。

本発明の好ましい態様において、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンおよび式、

8

〔式中、R、は水素、ハロゲン（殊にフルオロクロロおよびブロー） 、-OH、-NH₂、

-NO₂、-SH、-CNおよび有機置換基である〕

を有するキノリン化合物を高温で遷移金属硫化物触媒の存在下に重合が起こる十分な時間接触させる。

この好ましい態様において、R置換基が水素であるときに生成物はポリキノリンであり、Rが水素以外であるときに生成物はキノリンおよび8-置換キノリン部分を有するコポリマーであることが理解されよう。

Rが有機置換基であるときに、それは有機R置換基に対して前に挙げた有機置換基の1つから選ばれることもまた理解されよう。

本発明の方法により製造されるポリキノリン化合物はアルキル化剤にハロゲン化p-アルキルベンジル、ジハロキシレン、硫酸ジアルキル、ジアルコキシカルボニウム塩およびトリアルキルオキシニウム塩など：

CH₂X

および

(R')₃OSF₆。

〔式中、XはCl、BrまたはIであり、Rは水素または1〜約20個の炭素原子をもつアルキル基であり、R'は約1〜20個の炭素原子をもつアルキル基である〕

との相互反応により第四級アンモニウム化合物に転化される。

実施例

次の実施例において、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンおよびキノリンは使用前に活性分子ふるい上で乾燥し、窒素下に貯蔵した市販化合物であった。実施例において用いた置換キノリン誘導体、硫化リチウム、五塩化レニウム、ヘキサクロロルテニウム酸アンモニウム、五塩化モリブデンおよび三塩化ロジウムはすべて市場で入手した物質であり、それを我々は供給されたまま使用した。他の反応物は下記一般合成操作により製造した。

A、8-アルコキシキノリンの合成のための一般8-ヒドロキシキノリン（14, 4グラム、0.1モル）を装入した500ml二口フラスコにトリカブリンリルメチルアンモニウムクロリド〔アリカート（aliquat）336〕（500mg）、蒸留水（100ml）および水酸化ナトリウム（10g）を加え、室温で約2時間かくはんする。

生じた溶液にハロゲン化アルキル（0, 11モル）を激しくかくはんして加える。懸濁液をハロゲン化アルキルの沸点で10時間加熱する。次いで溶媒の蒸発により乾燥すると油状物質が得られる。

油状物質をヘキサン（300ml）抽出し、次いでヘキサンを溶離剤として用いてクロマトグラフィー（シリカゲル）にかけると8-アルコキシキノリン化合物が80〜95%収率で得られる。例えばこの方法を用いて8-ブトキシキノリンが80〜95%収率で製造された。

8, 8-アルカノイルアミノキノリンの合成のための8-アミノキノリン（14, 4g、0.1モル）蒸留水（100ml）および水酸化ナトリウム（10g）を装入した500ml二口フラスコを室温で約2時間かくはんする。生じた混合物を塩化アルカノイル（0, 11モル）を激しくかくはんして加える。懸濁液を塩化アルカノイルの沸点で5時間加熱する。次いでそれをジエチルエーテル（3回、各100ml）で抽出する。ジエチルエーテル溶液を合わせて硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発させると8-アルカノイルアミノキノリンが約70〜80%の収率で得られる。例えば8-アセドアミノキノリンがこの一般法により製造された。C0接触水素化による置換テトラヒドロキノリンの人のための-

20 置換キノリン（0, 1モル）および5%パラジウム炭素（3g）のメタノール（250ml）中のかくはん懸濁液を50psiで室温〜最大80℃で水素化する。出発物質が¹H-NMRにより試料中に検出されなくなった後、触媒を濾過し、メタノール（100ml）で洗浄する。溶媒を蒸発乾固すると相当するテトラヒドロキノリンが90〜100%の収率で得られる。例えば、この方法を用いて8-メチルキノリンが8-メチル-1,

2, 3, 4-テトラヒドロキノリンに転化され、8-エチルキノリンが8-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンに転化された。

30 凝縮器および硫化水素送入管を連結した三口フラスコ（11）に1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン（400g）を装入し、不活性雰囲気下に維持する。それに、次の遷移金属塩化物（48ミリモル）；五塩レニウムReCl₃、ヘキサクロロルテニウム酸アンモニウム（NH₄）₂ReCl₆、五塩化モリブデンMoCl₅、または三塩化ロジウムRhCl₃、の1つを4時間にわたりかくはん下に徐々に加えて発熱反応による80℃以上の温度の急激な上昇を防ぐ。混合物をさらに8時間かくはんした後、それを硫化水素で20ミリリットル毎分の速さで4時間液面下でバージする。次いでそれを室温で8〜12時間かくはんする。生じた懸濁液を直接次に記載される重合反応に使用できる。ReS_xがこの方法で調製された。

1失旦

方法Aからの懸濁液をヘキサン（1リ）に加えて暗褐色固体の沈殿を終らせ、固体を真空下に濾過し、ヘキサン（200ml）、水（500ml）およびアセトン（400ml）で洗浄する。次いでそれを真空で50℃で乾燥すると黒色遷移金属硫化物固体が得られる。ReS

x が方法 A と同様にこの方法により製造された。

方法 C

大磁気かくはん棒を有する 2 l-ロフラスコに無水エタノール (1 l) を装入し、55℃に維持した。硫化リチウム (12, 6 g、0.35 モル) を 1 l/2 時間にわたりかくはんして徐々に加えた。

生じた懸濁液を室温に冷却した。ヘキサクロロルテニウム酸アンモニウム (35 g) を 1.5 時間にわたって加え、かくはんを 48 時間続けた。生じた黒色懸濁液を中ガラス濾過器を通して吸引濾過により分離した。捕集された固体を温エタノールで 3 回 (各 200 ml) 洗浄し、真空炉中で 50℃で乾燥すると黒色硫化ルテニウムが実質的に定量的収率で得られた。

実施例 1-18

各実施例において、一口丸底フラスコに凝縮器および不活性ガスバブラーを装備した。次いでそれに表 I に記載したテトラヒドロキノリン化合物およびキノリン化合物を装入した。フラスコにはまた金属硫化物触媒 1.8 ~ 3 重量% を装入した。

各実施例中に用いた特定触媒およびその製法が表 I 中に示される。懸濁混合物を不活性雰囲気 (アルゴン) 下に維持し、270℃で 15 ~ 約 21 時間加熱した。この温度で、テトラヒドロキノリン化合物の穏やかな還流が生じた。加熱期間の終りに反応混合物を室温に冷却すると暗色固体が得られた。固体をクロロホルム溶液 (15 ~ 25 ml 毎生戒物グラム) に移して懸濁液を形成し、それを 60℃で一夜かくはんした。次いで不溶固体を濾過し、他部のクロロホルム (400 ml) で洗浄した。クロロホルム溶液を合わせて蒸発させると暗帯赤褐色ペーストが得られた。このペーストをジエチルエーテル (20 ~ 25 ml 毎試料グラム) 中に懸濁させ、8 時間かくはんした。不溶分を濾過し、ジエチルエーテル (200 ml) で洗浄すると褐色 ~ 帯赤褐色固体ポリマー画分 (以下 PFC として示す) を生じ、それはクロロホルム可溶でジエチルエーテル不溶である。ジエチルエーテル濾液を合わせてその溶媒を蒸発させると帯赤色スラッジが得られた。次いでこのスラッジをヘキサン (20 ml 毎試料グラム) 中に懸濁させ、8 時間かくはんした。不溶固体を濾過してヘキサン (200 ml) で洗浄するとポリキノリンポリマー画分 (以下 PFB として示す) が得られ、それはジエチルエーテル可溶でヘキサン不溶である。残りのヘキサン可溶分を乾燥すると第 3 生成物画分 (以下 PFA として示す) が得られた。

第 1 溶媒抽出からのクロロホルム不溶分を次に濃 HCl (10 ml 毎試料グラム) で処理し、50℃で 12 時間かくはんした。生じた酸溶液を真空下に焼結ガラスフリットおよびセライトに通して濾過した。捕集された酸溶液を NaOH で中和すると褐色固体が沈殿し、次いでそれを蒸留水で洗浄し、真空下に 50℃で乾燥すると第 4 ポリマー画分 (以下 PFD) が得られた。

画分 PFA、PFB、PFC および PFD の構造確認を種々の分光法を用いて行なった。実施例 1 ~ 6 においてすべてのこれら画分中の生成物の元素分析が予期ポリキノリン組成に近い C_9H_5-XN の分子定式化を支持した。X の値は末端基として水素原子をもつ芳香族化および重合の程度の両方の関数として変動すると思われる。生成物の確認は主にバルク生成物から分離した PFC 画分を基にして行なった。PFC 画分から分離されたテトラマーキノリンの質量スペクトルはオリゴマー中のキノリン単位の m/z 値に適合する 127 の明らかな連続的減量を示す。それはまた、セツマーダイマー トリマーおよびテトラマーキノリンフラグメントに相当する 128, 255, 383, 510 などのイオンフラグメンテーションを示す。

キノリンオリゴマーの赤外スペクトルは 1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン自体のそれと比べて、キノリンの複素環部分の C-H 面外変角に相当する 821 cm^{-1} の新バンドを、ベンゼン環部分の C-H 面外変角の 746 cm^{-1} におけるバンドに加えて示した。これは N-H バンドおよび THQ 中の脂肪族 C-H 伸縮に相当するオリゴマーの IR スペクトル中の $2800 \sim 2930\text{ cm}^{-1}$ におけるバンドの消失とともにオリゴマーの複素環部分が完全に脱水素されたことを示した。オリゴマーの高い芳香族性がさらに NMR 分光法により確認された。オリゴマー画分 PFC の $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ はともに脂肪族水素および脂肪族炭素シグナルを含まないかまたは単にトレースを含んだ。

この画分の GPC 分析は $n=2$ (全強度の 25%)、3 (全強度の 37%)、4 ~ 6 およびそれ以上 (全強度の 38%) のオリゴマーの相対強度を示した。実施例 1 ~ 6 の PFD 画分は $n=7 \sim 13$ の概算繰返しキノリン単位をもつポリマーを含む。

実施例 7 ~ 18 の生成物の確認もまた前記分析法に類似する種々の分光データの研究により行なった。すべてのデータがここに示したようにポリマーの幹として線状ポリキノリン部分をもつコポリマー構造を支持する。

より詳細は表 I 中に示される。

実施例 19

この実施例において、実施例 1 および 7 において調製された画分 PFC のキノリンオリゴマー 50 モル、硫酸ジメチル (1, 6 g、60 ミリモル) およびジメチルホルムアミド (100 ml) を、凝縮器を備えた一口丸底フラスコ中へ装入した。混合物を 90 ~ 100℃で約 10 時間加熱した。室温に冷却した後混合物をエーテル溶液に加えた。沈殿を濾過し、エーテルで洗浄し、真空で乾燥すると相当するメチルキノリニウムメチルスルファートオリゴマーが 75% 収率で得られた。

実施例 20

この実施例において、実施例 19 において調製した第四級アンモニウム塩の腐食抑制性を、304 ステンレス鋼

の秤量試料を、第四級アンモニウム塩 0.3 重量%を含む濃 HCl 中に 24 時間浸漬することにより試験した。試料をとり出して H₂O で洗浄し、乾燥し、再秤量して減量を決定した。

比較のために鋼の他の秤量試料を f 7 4 HCl 中に 24 時間浸漬し、減量を測定した。第四級アンモニウム塩を含む酸中に浸漬した試料は 9.2% 少ない重量を失った。

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-177422

⑬ Int. Cl.⁸C 08 G 61/12
B 01 J 27/043
27/047

識別記号

NL J

庁内整理番号

8215-4J
6750-4G
6750-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)8月1日

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全9頁)

⑮ 発明の名称 キノリンおよび置換キノリンコポリマーの製造

⑯ 特 願 平2-306985

⑰ 出 願 平2(1990)11月13日

優先権主張 ⑱ 1989年11月13日 ⑲ 米国(US) ⑳ 435146

㉑ 発 明 者 ロン ヨン チャン アメリカ合衆国 ニュージャージー州 サマーセフト ヒ
ツコリー ロード 113

㉒ 発 明 者 ジョン ウイラード アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 キントナーズヴィル
スウィルクゼウスキ
ハンター ロード 3831

㉓ 出 願 人 エクソン リサーチ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07932 フローラ
アンド エンヂニアリ
ング コムパニー
ム パーク パーク アベニュー 180番

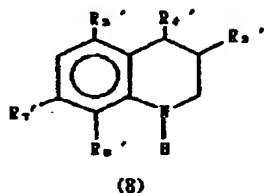
㉔ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明 細 書

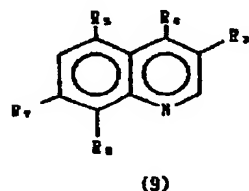
1. 発明の名称 キノリンおよび置換キノリンコ
ポリマーの製造

2. 特許請求の範囲

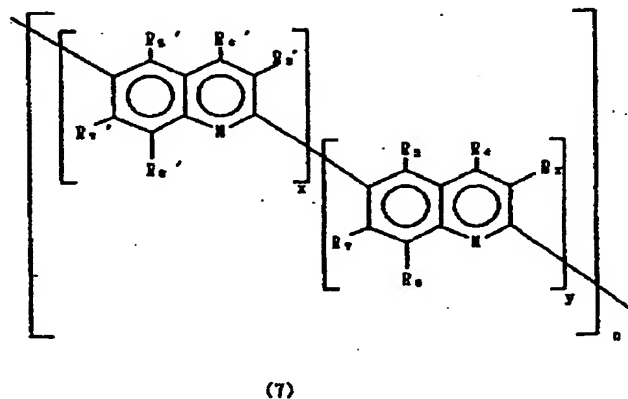
(1) 式、



を有するテトラヒドロキノリン化合物と式、



を有するキノリン化合物とを高温で、金属が同
期表のVIB, VII BおよびVIII B族並びにそ
れらの混合物から選ばれる遷移金属化合物触媒
の存在下に、ポリマーの形成に十分であるテト
ラヒドロキノリンとキノリン化合物との比で接
触させることを含む、式、



(式中、xおよびyは括弧内のキノリンおよび
置換体部分の相対割合を示し、nは2に等しい

特開平3-177422 (2)

かまたはそれ以上の整数であり、 $R_{s'}$ および R_s は同一かまたは異なることができ、水素、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ および有機置換基から選ばれる)を有するポリマーを製造する方法。

(2) テトラヒドロキノリンおよびキノリン両化合物中の有機置換基がアルキル、アラルキル、アリール、アルカリール、アルケニル、アルコキシ、アルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシラートからなる群から選ばれる、請求項(1)記載の方法。

(3) 有機基が、それがアルキルおよびアルコキシ基であるときに約1〜約30個の炭素原子を、それがアルケニル、アルキルカルボキシラートおよびアルカノイルアミノ基であるときに約2〜30個の炭素原子を、またそれがアリールおよびアラルキル基であるときに1〜3個を有する、請求項(2)記載の方法。

(4) テトラヒドロキノリン化合物とキノリン化合物との重量比が約1:100〜約4:1の範囲

内にある、請求項(3)記載の方法。

(5) 温度が約180〜約270℃の範囲内にある、請求項(4)記載の方法。

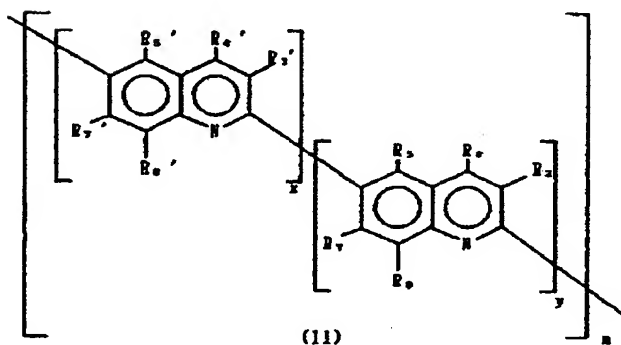
(6) テトラヒドロキノリン化合物が1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンである、請求項(4)記載の方法。

(7) キノリン化合物がキノリンである、請求項(6)記載の方法。

(8) キノリン化合物が8-置換キノリンである、請求項(6)記載の方法。

(9) キノリン化合物が4-置換キノリンである、請求項(6)記載の方法。

(10) 式、



(式中、 R_s は水素、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ および有機置換基から選ばれ、 $R_{s'}$ は水素および有機置換基から選ばれ、 R_s の少なくとも1つが相応する R' とは異なり、 x および y は括弧内の構造単位の相対割合を示し、 n は2に等しいかまたはそれ以上の整数である)を有するコポリマー。

(11) 有機置換基がアルキル、アラルキル、アリール、アルカリール、アルケニル、アルコキシ、

アルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシラートからなる群から選ばれる、請求項(10)記載のコポリマー。

(12) 有機基が、それがアルキルおよびアルコキシ基であるときに約1〜約30個の炭素原子を、それがアルケニル、アルキルカルボキシラートおよびアルカノイルアミノ基であるときに約2〜約30個の炭素原子を、またそれがアリールおよびアラルキル基であるときに1〜3個を有する、請求項(11)記載のコポリマー。

(13) $R_{s'}$ が水素であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が水素である、請求項(10)記載のコポリマー。

(14) $R_{s'}$ が水素であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が水素である、請求項(10)記載のコポリマー。

特開平3-177422 (3)

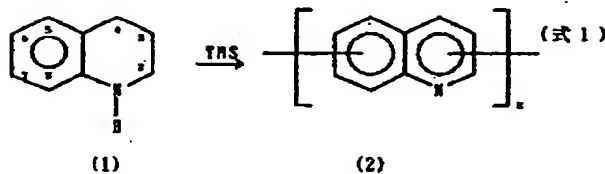
3. 発明の詳細な説明

発明の分野

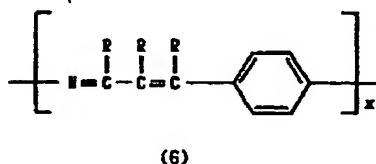
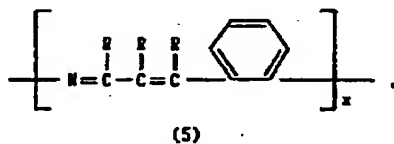
本発明は新規なポリキノリン型コポリマーおよび繰返しキノリンおよび置換キノリン部分をもつ両モノポリマーおよびコポリマーの製造に関する。

発明の背景

テトラヒドロキノリンおよび一定の有機置換テトラヒドロキノリン化合物の接触脱水素重合が米国特許第4,727,135号中に開示されている。開示された方法で製造されたポリマーは繰返しキノリン部分を含む。例えば1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン(1)の遷移金属触媒(TMS)接触脱水素重合は式1中に示されるようにポリキノリン(2)を生ずる。



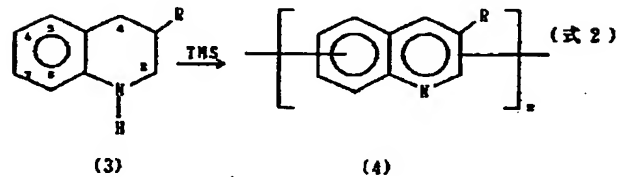
号は高圧および250~400℃の温度、並びに触媒量の一定のハロゲン化アルキルの存在下を設けてキノリンが重合しないことを開示している。しかし、重合の生成物は繰返しキノリン部分をもたないで、それに代り、次に示す式5および6により示される。



発明の概要

本発明はキノリン並びに2および6位以外の位置に置換基をもつ置換キノリン誘導体がテトラヒ

ドロキノリン、3-モノ有機置換テトラヒドロキノリン(3)の脱水素重合は3-有機置換キノリン部分を有する置換ポリキノリンポリマーを生ずる。これは式2(式中、Rは有機置換基を示す)に示される。



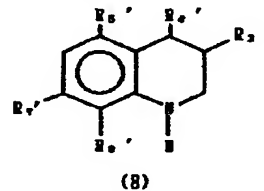
これらのポリマーは電池、光伝導セルなどにおける用途を有する導電性有機物質の重要な種類を構成する。

米国特許第4,880,907号中にポリキノリンオリゴマーの第四級アンモニウム塩が開示され、金属腐食抑制剤としての用途を有することが示されている。

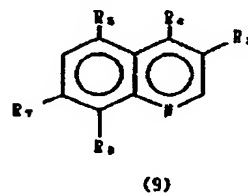
前記文献とは対照的に、米国特許第4,275,191

フロキノリンまたは置換テトラヒドロキノリンおよび遷移金属触媒触媒の存在下に重合して繰返しキノリンおよび置換部分を有するポリマーを生ずることを見出したことに基づいている。

従って、本発明の1態様において、式、



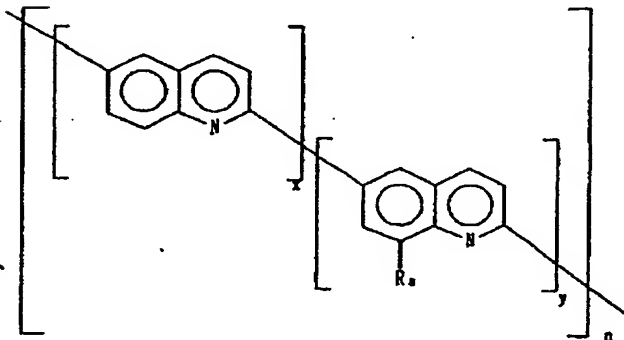
を有するテトラヒドロキノリン化合物と式、



特圖平3-177422 (4)

を有するポリマーを製造する新規方法が提供される。前記ポリマーにおける x および y は括弧内の構造のキノリンまたは置換部分の相対割合を示し、 n は 2 に等しいかまたはそれ以上の整数である。

本発明の殊に好ましい態様において、式、



(式中、 x および y は括弧内部分の相対割合を示し、 n は整数であり、 R はキノリンの 8-位における置換基を意味する)

は1、2、3、4-テトラヒドロキノリンおよび8-置換キノリン化合物を硫化レニウム触媒の存在下に、コポリマーの形成に十分な温度でその時間加熱することを含む。上記方法においてテトラヒドロキノリンは重合を生ずる十分な量で存在する。一般に、テトラヒドロキノリンと8-置換キノリンとの重量比は約1:100~4:1の範囲内であるが、しかし好ましくは約1:10~1:1の範囲内である。

$$\left[\text{R}_1 - \text{C}_6\text{H}_2(\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6) - \text{C}_6\text{H}_2(\text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}) - \text{R}_3 \right]_n$$

本発明のこれらおよび他の態様は以下の「詳細な説明」を読むと容易に明らかになろう。

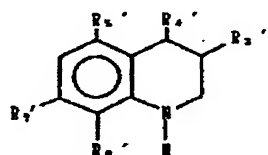
キノリンおよび置換キノリン化合物は遷移金属硫化物触媒例えば硫化レニウムの存在下に重合しない。対照的に、テトラヒドロキノリンおよび一定の有機置換テトラヒドロキノリン化合物は遷移金属硫化物触媒例えば硫化レニウムの存在下に接

特開平 3-177422 (5)

融媒水素重合することが示された（米国特許第 4,727,135 号参照）。

意外にも、今回キノリン並びに 2 および 6-位以外に置換基をもつ置換キノリン化合物が、重合を遷移金属硫化物触媒およびテトラヒドロキノリンまたは有機置換テトラヒドロキノリン化合物の存在下に行なうと重合できることが発見された。

本発明の実施において、重合に使用されるテトラヒドロキノリン化合物は式、

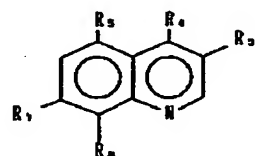


(8)

（式中、下つき 3、4、5、7 および 8 は R' 置換基に対する相位置を示し、R₆' は同一かまたは異なり、-H および有機置換基から選ばれる）を有する。

キノリンの関しては、テトラヒドロキノリンが一般に好ましい物質である。

本発明の実施において使用されるキノリン化合物は次式、



(9)

〔式中、数字 3、4、5、7 および 8 は R 置換基の相位置を示し、R₆ は同一かまたは異なり、水素、ハロゲン（殊にフルオロ、クロロおよびフルオロ）、-NO₂、-OH、-NH₂、-SH、-CN および有機置換基から選ばれる〕を有するキノリン化合物から選ばれる。水素に加えて、-NH₂、-OH および有機置換基は好ましい R 置換基である。R 置換基が有機基であるとき、それらは前に挙げた R' 有機基と同様の基から選ばれることができる。

キノリン置換基は、アルキル、アラルキル、アリール、アルカリール、アルケニル、アルコキシ、アルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシラートから成る群から選ぶことができる。典型的には有機基は約 30 個を越えない炭素原子をもつ。例えば有機置換基がアルキルおよびアルコキシであるときにそれは一般に 1~30 個の炭素原子、好ましくは 1~20 個の炭素原子をもつ。有機置換基がアルケニル、アルキルカルボキシラートおよびアルカノイルアミン基であるときにそれは一般に 2~30 個の炭素原子、好ましくは 2~30 個の炭素原子をもつ。アリールおよびアラルキル基は 1~3 環、好ましくは 1 環をもち、アラルキル基のアルキル部分は 1~約 20 個の炭素原子をもつ。殊に好ましい有機置換基には 1~5 個の炭素原子をもつアルキル基、1~4 個の炭素原子をもつアルコキシ基、2~5 個の炭素原子をもつアルカノイルアミノおよびアルキルカルボキシ基が含まれる。

テトラヒドロキノリンおよび有機置換ヒドロキ

本発明の方法に用いる触媒は遷移金属が周期表（ザ・メルク・インデックス（The Merck Index）、10 版、メルク社（Merck & Company, Inc., Rahway, New Jersey）参照）の VIB、VII B および VIII B 族の遷移金属並びにそれらの混合物からなる群から選ばれる遷移金属硫化物触媒から選ばれる。硫化レニウムおよび硫化ルテニウムは殊に好ましい触媒である。実際に、適当な硫化レニウム触媒はここに参照される米国特許第 4,308,171 号中に記載されたように調製することができる。

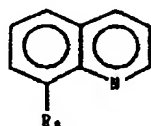
本発明の方法において使用されるテトラヒドロキノリン化合物とキノリン化合物との重量比は広い範囲にわたり変化することができる。一般に該比はテトラヒドロキノリンおよびキノリン化合物の重合を生ずれば十分である。しかし一般に、重量比は約 1:100~4:1 の範囲、好ましくは 1:10~1:1 の範囲内である。

一般に、重合は約 25℃ 以上の温度、一般に高温例えば約 180~約 270℃ の範囲内で生ずる。

重合はテトラヒドロキノリン化合物、キノリン

化合物および遷移金属化合物触媒を高温でポリマーの形成を生ずる十分な時間接触させることにより行なわれる。例えば約180~270℃の温度で接触時間は約12時間~約7日程度である。

本発明の好ましい態様において、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンおよび式、



(式中、R₁は水素、ハロゲン(特にフルオロ、クロロおよびブromo)、-OH、-NH₂、-NO₂、-SH、-CNおよび有機置換基である)

を有するキノリン化合物を高温で遷移金属化合物触媒の存在下に重合が起こる十分な時間接触させる。

この好ましい態様において、R置換基が水素であるときに生成物はポリキノリンであり、R₁が

基であり、R'は約1~20個の炭素原子をもつアルキル基である)

との相互反応により第四級アンモニウム化合物に転化される。

実施例

次の実施例において、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンおよびキノリンは使用前に活性分子ふるい上で乾燥し、真空下に貯蔵した市販化合物であった。実施例において用いた置換キノリン誘導体、塩化リチウム、五塩化レニウム、ヘキサクロルテニウム酸アンモニウム、五塩化モリブデンおよび三塩化ロジウムはすべて市場で入手した物質であり、それを我々は供給されたまま使用した。他の反応物は下記一般合成操作により製造した。

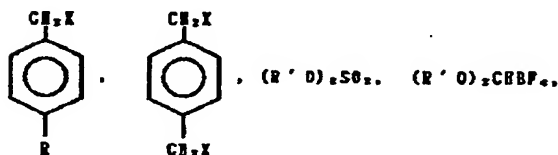
A. 8-アルコキシキノリンの合成のための一般操作

8-ヒドロキシキノリン(14.4グラム、0.1モル)を装入した500ml二口フラスコにトリカブリンメチルアンモニウムクロリド

水素以外であるときに生成物はキノリンおよび8-置換キノリン部分を有するコポリマーであることが理解されよう。

R₁が有機置換基であるときに、それは有機R置換基に対して前に挙げた有機置換基の1つから選ばれることもまた理解されよう。

本発明の方法により製造されるポリキノリン化合物はアルキル化剤にハロゲン化p-アルキルベンジル、ジハロキシレン、硫酸ジアルキル、ジアルコキシカルボニウム塩およびトリアルコキシニウム塩など:



および(R')₂OBF₄。

(式中、XはCl、BrまたはIであり、Rは水素または1~約20個の炭素原子をもつアルキル

(アリカート (aliquat) 336) (500mg)、蒸留水(100ml)および水酸化ナトリウム(10g)を加え、室温で約2時間かくはんする。生じた溶液にハロゲン化アルキル(0.11モル)を濃しくかくはんして加える。懸濁液をハロゲン化アルキルの沸点で10時間加熱する。次いで残渣の蒸発により乾燥すると油状物質が得られる。油状物質をヘキサン(300ml)抽出し、次いでヘキサンを溶媒として用いてクロマトグラフィー(シリカゲル)にかけると8-アルコキシキノリン化合物が80~95%収率で得られる。例えばこの方法を用いて8-ブトキシキノリンが80~95%収率で製造された。

B. 8-アルカノイルアミノキノリンの合成のための一般的操作

8-アミノキノリン(14.4g、0.1モル)、蒸留水(100ml)および水酸化ナトリウム(10g)を装入した500ml二口フラスコを室温で約2時間かくはんする。生じた混合物を塩化アルカノイル(0.11モル)を濃しくかくは

特開平3-177422 (7)

んして加える。懸濁液を塩化アルカノイルの沸点で5時間加熱する。次いでそれをジエチルエーテル(3回、各100ml)で抽出する。ジエチルエーテル溶液を合わせて硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発させると8-アルカノイルアミノキノリンが約70~80%の収率で得られる。例えば8-アセトアミノキノリンがこの一般法により製造された。

C. 接触水素化による置換テトラヒドロキノリンの合成のための一般操作

置換キノリン(0.1モル)および5%パラジウム炭素(3g)のメタノール(250ml)中のかくはん懸濁液を50psiで室温~最大80℃で水素化する。出発物質が¹H-NMRにより試料中に検出されなくなった後、触媒を濾過し、メタノール(100ml)で洗浄する。溶媒を蒸発乾固すると相当するテトラヒドロキノリンが90~100%の収率で得られる。例えば、この方法を用いて8-メチルキノリンが8-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンに転化され、

8-エチルキノリンが8-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンに転化された。

D. 遷移金属硫化物触媒の合成のための一般操作 方法A

凝縮器および硫化水素送入管を連結した三口フラスコ(11)に1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン(400g)を装入し、不活性雰囲気下に維持する。それに、次の遷移金属硫化物(48ミリモル):五塩レニウム ReCl_5 、ヘキサクロロルテニウム酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{ReCl}_6$ 、五塩化モリブデン MoCl_5 または三塩化ロジウム RhCl_3 、の1つを4時間にわたりかくはん下に徐々に加えて発熱反応による80℃以上の温度の急激な上昇を防ぐ。混合物をさらに8時間かくはんした後、それを硫化水素で20ミリリットル毎分の速さで4時間液面下でバージする。次いでそれを室温で8~12時間かくはんする。生じた懸濁液を直接次に記載される重合反応に使用できる。 ReS_x がこの方法で調製された。

方法B

方法Aからの懸濁液をヘキサン(11)に加えて暗褐色固体の沈殿を終らせ、固体を真空下に濾過し、ヘキサン(200ml)、水(500ml)およびアセトン(400ml)で洗浄する。次いでそれを真空で50℃で乾燥すると黒色遷移金属硫化物固体が得られる。 ReS_x が方法Aと同様にこの方法により製造された。

方法C

大磁気かくはん棒を有する21-口フラスコに無水エタノール(1ℓ)を装入し、55℃に維持した。硫化リチウム(12.6g、0.35モル)を1¹/₂時間にわたりかくはんして徐々に加えた。生じた懸濁液を室温に冷却した。ヘキサクロロルテニウム酸アンモニウム(35g)を1.5時間にわたって加え、かくはんを48時間続けた。生じた黒色懸濁液を中ガラス濾過器を通して吸引濾過により分離した。捕集された固体を無エタノールで3回(各200ml)洗浄し、真空炉中で50℃で乾燥すると黒色硫化ルテニウムが実質的に定量的収率で得られた。

実施例1~18

各実施例において、一口丸底フラスコに凝縮器および不活性ガスバブラーを装備した。次いでそれに表1に記載したテトラヒドロキノリン化合物およびキノリン化合物を装入した。フラスコにはまた金属硫化物触媒1.8~3重量%を装入した。各実施例中に用いた特定触媒およびその製法が表1中に示される。懸濁混合物を不活性雰囲気(アルゴン)下に維持し、270℃で15~約21時間加熱した。この温度で、テトラヒドロキノリン化合物の穏やかな還流が生じた。加熱期間の終りに反応混合物を室温に冷却すると暗色固体が得られた。固体をクロロホルム溶液(15~25ml/毎生成物グラム)に移して懸濁液を形成し、それを60℃で一晩かくはんした。次いで不溶固体を濾過し、他部のクロロホルム(400ml)で洗浄した。クロロホルム溶液を合わせて蒸発させると暗褐色ペーストが得られた。このペーストをジエチルエーテル(20~25ml/毎試料グラム)中に懸濁させ、8時間かくはんした。不溶分

特開平3-177422 (8)

を濾過し、ジエチルエーテル(200ml)で洗浄すると褐色〜帯赤褐色固体ポリマー面分(以下PFCとして示す)を生じ、それはクロロホルム可溶でジエチルエーテル不溶である。ジエチルエーテル溶液を合わせてその溶液を蒸発させると帯赤色スラッジが得られた。次いでこのスラッジをヘキサン(20ml 毎試料グラム)中に懸濁させ、8時間かくはんした。不溶固体を濾過してヘキサン(200ml)で洗浄するとポリキノリンポリマー面分(以下PPBとして示す)が得られ、それはジエチルエーテル可溶でヘキサン不溶である。残りのヘキサン可溶分を乾燥すると第3生成物面分(以下PPAとして示す)が得られた。

第1溶液抽出からのクロロホルム不溶分を次に濃HCl(10ml 毎試料グラム)で処理し、50℃で12時間かくはんした。生じた酸溶液を真空下に焼結ガラスフリットおよびセライトに通して濾過した。捕集された酸溶液をNaOHで中和すると褐色固体が沈殿し、次いでそれを蒸留水で洗浄し、真空下に50℃で乾燥すると第4ポリマ

ー面分(以下PPD)が得られた。

面分PPA、PPB、PFCおよびPPDの構造確認を種々の分光法を用いて行なった。実施例1〜6においてすべてのこれら面分中の生成物の元素分析が予期ポリキノリン組成に近いC、H、Nの分子定式化を支持した。xの値は末端基として水素原子をもつ芳香族化および重合の程度の両方の関数として変動すると思われる。生成物の確認は主にバルク生成物から分離したPFC面分を基に行なった。PFC面分から分離されたテトラマーキノリンの質量スペクトルはオリゴマー中のキノリン単位のm/z値に適合する127の明らかな連続的減量を示す。それはまた、モノマー、ダイマー、トリマーおよびテトラマーキノリンフラグメントに相当する128、255、383、510などのイオンフラグメンテーションを示す。キノリンオリゴマーの赤外スペクトルは1、2、3、4-テトラヒドロキノリン自体のそれと比べて、キノリンの複素環部分のC-H面外変角に相当する821cm⁻¹の新バンドを、ベンゼン環部分

のC-H面外変角の746cm⁻¹におけるバンドに加えて示した。これはN-HバンドおよびTHQ中の脂肪族C-H伸縮に相当するオリゴマーのIRスペクトル中の2800〜2930cm⁻¹におけるバンドの消失とともにオリゴマーの複素環部分が完全に脱水素されたことを示した。オリゴマーの高い芳香族性がさらにNMR分光法により確認された。オリゴマー面分PFCの¹H-NMRおよび¹³C-NMRはともに脂肪族水素および脂肪族炭素シグナルを含まないかまたは単にトレースを含んだ。

この面分のGPC分析はn=2(全強度の25%)、3(全強度の37%)、4〜6およびそれ以上(全強度の38%)のオリゴマーの相対強度を示した。実施例1〜6のPPD面分はn=7〜13の概算値近しキノリン単位をもつポリマーを含む。

実施例7〜18の生成物の確認もまた前記分析法に類似する種々の分光データの研究により行なった。すべてのデータがここに示したようにポリ

マーの幹として線状ポリキノリン部分をもつコポリマー構造を支持する。

より詳細は表1中に示される。

特開平3-177422 (9)

表 1

実施例	モノマー A	モノマー B	A/B 比	重合物	PPA収率	PFB収率	PFC収率	PFD収率	全収率
1	0	THQ	1	Re (方法C)	9	12.0	22.1	54.0	97
2	0	THQ	4	Re (方法C)	13.7	12.1	29.4	45.4	100
3	0	THQ	8	Re (方法C)	13.7	17.4	18.7	50.1	100
4	0	THQ	16	Re (方法C)	10.7	20.7	24.1	44.5	100
5	0	THQ	32	Re (方法C)	84.1	1.0	5.7	1.4	92.1
6	0	THQ	64	Re (方法C)	57.0	--	4.6	2.1	63.7
7	8-CH ₃ -0	THQ	1	Re (方法C)	21.2	15.0	42.0	16.8	95.0
8	8-CH ₃ -0	THQ	2.5	Re (方法C)	53.6	18.6	18.6	4.4	95.2
9	8-CH ₃ -0	THQ	5	Re (方法C)	90.0	5.5	--	4.1	99.6
10	8-CH ₃ -0	8-CH ₃ -THQ	1	Re (方法A)	12.6	19.0	44.5	23.4	99.5
11	8-CH ₃ -THQ	8-CH ₃ -THQ	1	Re (方法C)	38.3	21.1	13.6	9.1	82.1
12	8-エチル-0	THQ	1	Re (方法C)	64.4	11.7	11.4	5.0	92.5
13	8-EB-0	THQ	1	Re (方法C)	19.9	14.6	25.7	29.4	89.6
14	8-OB-0	THQ	1	Re (方法C)	--	--	3.0	93.5	96.5
15	8-ブトキシ-0	THQ	1	Re (方法C)	40.0	21.8	26.5	2.3	99.4
16	8-アセトアミノ-0	THQ	1	Re (方法C)	13.3	23.8	30.0	33.1	100
17	4-メチルカルボキシ-0	THQ	1	Re (方法C)	18.8	49.2	26.2	5.8	100
18	4-メチル-0	THQ	1	Re (方法C)	29.6	23.5	25.3	11.6	83.0

1. 0=キノリン

2. THQ=1,2,3,4-テトラヒドロキノリン

3. 8-CH₃-0=8-メチルキノリン4. 8-CH₃-THQ=8-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン

5. 類似の結果が方法Bにより調製したReSを用いて得られた。

6. 8-エチル-0=8-エチルキノリン

7. 8-EB-0=8-アミノキノリン

8. 8-OB-0=8-ヒドロキシキノリン

9. 8-ブトキシ-0=8-ブトキシキノリン

10. 8-アセトアミノ-0=8-アセトアミノキノリン

11. 4-メチルカルボキシ-0=4-メチルカルボキシキノリン

12. 4-メチル-0=4-メチルキノリン

実施例 19

この実施例において、実施例 1 および 7 において調製された百分 PFC のキノリンオリゴマー 50 モル、硫酸ジメチル (7.6 g、60 ミリモル) およびジメチルホルムアミド (100 ml) を、攪拌器を備えた一口丸底フラスコ中へ装入した。混合物を 90~100℃ で約 10 時間加熱した。室温に冷却した後混合物をエーテル溶液に加えた。沈殿を濾過し、エーテルで洗浄し、真空で乾燥すると相当するメチルキノリウムメチルスルファートオリゴマーが 75% 収率で得られた。

実施例 20

この実施例において、実施例 19 において調製した第四級アンモニウム塩の腐食抑制性を、304 ステンレス鋼の秤量試料を、第四級アンモニウム塩 0.3 重量% を含む濃 HCl 中に 24 時間浸漬することにより試験した。試料をとり出して H₂O で洗浄し、乾燥し、再秤量して減量を決定した。比較のために鋼の他の秤量試料を濃 HCl 中に 24 時間浸漬し、減量を測定した。第四級アンモ

ニウム塩を含む酸中に浸漬した試料は 92% 少ない重量を失った。